

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-302955
 (43)Date of publication of application : 31.10.2000

(51)Int.Cl. C08L 67/02
 C08J 3/24
 C08J 5/00
 C08K 3/06
 C08K 5/14
 C08K 5/3415
 C08L 7/00
 C08L 9/00
 C08L 9/06
 C08L 11/00
 C08L 23/16
 C08L 23/22
 C08L 25/10
 C08L 53/02
 C08L 83/04

(21)Application number : 2000-092094 (71)Applicant : DEGUSSA HUELS AG
 (22)Date of filing : 29.03.2000 (72)Inventor : GROSSE-PUPPENDAHL THOMAS
 HELLMERMAN WALTER DR

(30)Priority

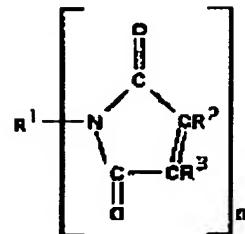
Priority number : 99 19914161 Priority date : 29.03.1999 Priority country : DE

(54) PRODUCTION OF COMPOSITION AND COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of displaying high shape stability at high temperatures, good resistance for solvent, remarkable slip friction behavior or the like and free from surface weathering by vulcanization in contacting a specified hard component with a specified soft component.

SOLUTION: This composition is formed from (A) a hard component based on a thermoplastic polyester and (B) a soft component obtained by vulcanization of a rubber component including 0-300 pts.wt. filler, 1-10 pts.wt. vulcanizer, 0-4 pts.wt. vulcanization activator and 0-150 pts.wt. plasticizer based on 100 pts.wt. rubber and optionally the component A and/or the component B includes 0.5-12 pts.wt. mixture of two or more bifunctional or multifunctional maleimide of the formula (R¹ is a bifunctional or multifunctional group; n≥2; R² and R³ are each H or R² is a 1-20C alkyl or the like and R³ is H or same as R²). If the above mentioned maleimide is used, 1-8 pts.wt. maleimide is preferably used based on 100 pts.wt. rubber or polyester.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

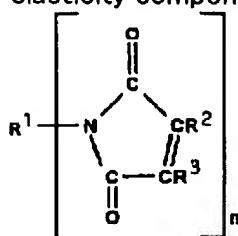
JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A hard component contacts the bottom of a vulcanization condition with a common elasticity component as a hard component on the basis of thermoplastic polyester, and it is following component:I. Rubber 100 weight sections II. Bulking agent 0 – 300 weight section III. Vulcanizing agent 1– Ten weight sections IV. Vulcanization activator 0– Four weight sections V. Plasticizer It is the vulcanized rubber manufactured by vulcanizing the rubber constituent containing the 0 – 150 weight section. and a -- alternative -- a hard component and/or an elasticity component -- additional -- general formula: -- [Formula 1]



R1 may be the radical or direct coupling of divalent [of arbitration], or many ** among [type]. Two mixture 0.5 – 12 weight sections are contained. the bifunctional maleimide shown by] whose n is two or more numeric values, or polyfunctional maleimide, even if few b) when a hard component does not contain bifunctional maleimide or polyfunctional maleimide In the manufacturing method of the complex with which rubber consists of at least one hard component and at least one elasticity component which have a carboxyl group or an acid-anhydride radical At least one maleimide to which A.R2 and R3 express [maleimide mixture] hydrogen 10 – 90 % of the weight. And the alkyl, cycloalkyl, or aryl with which B.R2 have 20 C atoms at the maximum, respectively is expressed. At least one maleimide which R3 may express the same semantics as R2 regardless of this, or expresses hydrogen Manufacturing method of complex characterized by consisting of 90 – 10 % of the weight.

[Claim 2] The approach according to claim 1 a hard component is the fiber-composite material which has polyester, a polyester molding compound, a polyester compound, or a polyester matrix.

[Claim 3] The approach [component / of thermoplastic polyester / dicarboxylic acid] according to claim 1 or 2 on the basis of a terephthalic acid.

[Claim 4] The approach given [to claims 1–3] in any 1 term rubber is EP(D) M-rubber, E-SBR, L-SBR, BR, NR, IR and IIR, CIIR, BIIR, NBR and CR, a styrol content block copolymer, polyalkylene, and/or radical cross-linking silicone rubber.

[Claim 5] The approach given [to claims 1–3] in any 1 term a vulcanizing agent is a peroxide.

[Claim 6] The approach given [to claims 1–5] in any 1 term a vulcanizing agent is sulfur or a sulfur supply reagent.

[Claim 7] The approach given [to claims 1–6] in any 1 term a rubber constituent contains a vulcanization moderator, an antioxidant, processing aid, a release agent, and/or a foaming agent further.

[Claim 8] It is the approach of 1 – 8 mass section and the any 1 term publication to claims 1–7 preferably used to 1.25 – 6 mass section of maleimide mixture.

[Claim 9] It is the approach given [to claims 1–8] in any 1 term the range of the material temperature of the rubber mixture in a cylinder is 40–80 degrees C in this case although complex is manufactured at one step or two steps of processes, and the range of vulcanizing temperature is 140–200 degrees C.

[Claim 10] Complex manufactured by the approach given [to claims 1–9] in any 1 term.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

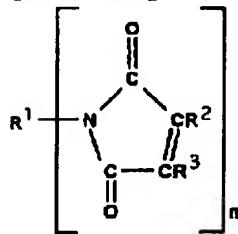
[0001]

[Field of the Invention] As for this invention, an elasticity component is related with the manufacturing method of the complex which consists of at least one hard component and at least one elasticity component which are vulcanized rubber by the hard component on the basis of thermoplastic polyester. Furthermore, this invention relates to the body obtained by the aforementioned approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] The complex which consists of polyester and vulcanized rubber is already well-known from the Europe patent application disclosure No. 0683195 description. In this case, the hard component on the basis of thermoplastic polyester is used, in being an elasticity component, under a vulcanization condition in ordinary use, it contacts as a hard component and vulcanizes, and complex is following component:I. Rubber 100 mass sections II. Bulking agent 0 ~ 300 mass section III. peroxide vulcanization agent 1~ Ten mass sections IV. Vulcanization activator 0~ Four mass sections and V. Plasticizer although manufactured by the approach of leaving the rubber constituent containing the 0 ~ 150 mass section -- this case -- this approach -- a -- alternative -- a hard component and an elasticity component -- additional -- general formula: [0003]

[Formula 2]



[0004] Bifunctional maleimide or polyfunctional maleimide come out of and shown When 0.5 ~ 12 mass section is contained and b hard component does not contain bifunctional maleimide or polyfunctional maleimide, rubber is characterized by having a carboxyl group or an acid-anhydride radical.

[0005] However, it became clear that adhesion remarkable to be sure is acquired when [very many] R2 and R3 express a hydrogen atom, but the maleimide of an excessive amount weathers in the case of the long term storage of the complex manufactured from the molding material, the rubber compound, or the rubber compound, and it accepted very clearly on the surface of a part actually since it is the objective color of the yellow of maleimide. This problem is especially produced notably, when using m-phenylene-screw maleimide [for example,] or 4, and 4'- diphenylmethane screw maleimide. However, such maleimides are remarkably effective about other points, and since they are daily use commercially, they do not want to abandon the activity of maleimide fundamentally moreover.

[0006] However, the bis-maleimide used advantageously until now is expensive. In the case of

the same effectiveness, a new system must be relatively cheap.

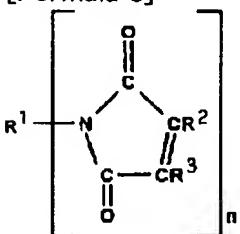
[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the technical problem was not weathering on a front face but using a relatively cheap maleimide system the top, when manufacturing the polyester-elastomer complex by the publication of the Europe patent application disclosure No. 0683195 description. Furthermore, being wished was adhering powerfully not only in when said maleimide system's vulcanizes a rubber component with a peroxide from the publication of the Europe patent application disclosure No. 0683195 description so that it may be well-known but in the case of vulcanization with the sulfur used further regularly.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The hard component on the basis of thermoplastic polyester uses it, in being an elasticity component, it vulcanizes by contact for a hard component under a vulcanization condition in ordinary use, and said technical problem is following component:I. Rubber 100 mass sections II. Bulking agent 0 – 300 mass section III. Vulcanizing agent 1– Ten mass sections IV. Vulcanization activator 0– Four mass sections, And V. Plasticizer Containing the 0 – 150 mass section, a hard component and/or an elasticity component are general formula: [0009] additionally to a selection target in this case.

[Formula 3]



[0010] Among [type, R1 may express the radical of divalent [of arbitration], or many **, or may express direct coupling. Two mixture 0.5 – 12 mass sections are contained. the bifunctional maleimide n is indicated to be two or more by] which is the numeric value of 2-4 advantageously, or polyfunctional maleimide, even if few and when b hard component does not contain bifunctional maleimide or polyfunctional maleimide Rubber consists of leaving the rubber constituent which has a carboxyl group or an acid-anhydride radical. At least one maleimide to which A.R2 and R3 express [maleimide mixture] hydrogen Ten to 90 mass %, And the alkyl, cycloalkyl, or aryl with which B.R2 have 20 C atoms at the maximum, respectively is expressed. And at least one maleimide which R3 may express the same semantics as R2 regardless of this, or expresses hydrogen It is solved by the approach characterized by consisting of 90 to 10 mass %s.

[0011] There is no still decided information about the joint mechanism between effective polyester and vulcanized rubber here.

[0012]

[Embodiment of the Invention] Next, each component of a hard component and an elasticity component is explained in full detail.

[0013] The hard components on the basis of polyester may be fiber composites which have polyester, a polyester molding compound, a polyester compound, or a polyester matrix.

[0014] In this case, the aromatic series dicarboxylic acid which thermoplastic polyester is a well-known approach and has 8-14 C atoms or its ester Or it esterifies. suitable diol -- using -- an ester interchange -- succeedingly ["Polymer Chemistry" manufactured by carrying out a polycondensation, and Interscience (Interscience Publ.) New York, 1961, 111-127 pages; Kunststoffhandbuch, the -- VIII volume, C. HANZA (C.Hanser Verlag), Munich, 1973 and Journal of Polymer Science, A1 section, 4, and 1851-1859 page (1966) referring-to-].

[0015] About the detail, the Europe patent application disclosure No. 0683195 description related clearly is pointed out.

[0016] In the case of a desirable embodiment, the dicarboxylic acid component of polyester is based on a terephthalic acid.

[0017] Pori (ethylene terephthalate) and Pori (butylene terephthalate) are especially used as polyester preferably.

[0018] An operation of bifunctional maleimide or polyfunctional maleimide can be raised still to some extent, in case polyester contains an aliphatic series double bond, when the most.

Therefore, dicarboxylic acid-case component [on the basis of a terephthalic acid], and butanediol - of another embodiment (1/4) 0-99.9-mol % and butene diol - (1/4) The polyester which has the diol component which consists of 0.1-100-mol % is used. A diol component is butanediol - (1/4) especially, 50-99-mol % and butene diol - (1/4) It consists of 1-50-mol %.

[0019] Of course, the desirable double bond content of polyester can be adjusted by using the mixture of the polyester which has a double bond depending on the case, and the polyester which does not have the double bond.

[0020] The polyester molding compound of this invention within the limits is the preparation object of the polyester which ****s to the well-known technical level aiming at an improvement of a working characteristic or the denaturation of an operating property. The polyester molding compound contains a stabilizing agent, lubricant, a bulking agent, for example, carbon black, a graphite, a metal luminosity pigment, a titanium dioxide and zinc sulfide, a reinforcing agent, for example, a glass fiber, a carbon fiber, an aramid fiber or the metal fiber, the plasticizer, the color, and/or the fire prevention agent. The content of all the additives of the remainder [content / of a fire prevention agent] to 20 mass % of the reinforcing agent content in a molding material may be to 10 mass % in total to 50 mass % to all molding materials, respectively.

[0021] The polyester compound of this invention within the limits is a molding material which consists of polyester, other polymers, and an additive of daily use in the case of a polyester molding compound. A polymer component is fusibility mutual, or can carry out distributed distribution of one polymer component in another polymer component, or both can form the network structure object of internal intrusiveness mutually.

[0022] Within the limits of this invention, a polyester compound well-known theoretic respectively can be used. The following are mentioned as an example :P Compound which consists of BT / PC compound or a PET/PC compound, the polyester that contains for example, maleic-anhydride denaturation rubber or glycidyl methacrylate denaturation rubber as a shock-resistant component, and by which shock-resistant denaturation was carried out, polyester / polyamide compound, the compound which consists of polyester and polyolefine and polyester, PMMA, PMMI, ABS and an epoxy resin, or a block copoly ether ester-elastomer. This kind of system is indicated in the following publication :P olymer Blends, Edit : E.Martuscelli, R.Palumbo, and M.Kryszewski, A plenum company (Plenum Press), New York, 1980 ;P olymer Alloys III, Edit: D.Klempner And K.C.Frisch, A plenum company, New York, international disclosure number WO-A-87 / the 1983; disclosure [00850; Europe patent application] No. 0037547 description; A 0276327 description and H.Saehtling, Kunststoff-Taschenbuch, the 25th edition, C. HANZA (C.Hanser Verlag), Munich, Vienna, 1992.

[0023] The polyester content in a polyester compound must be [as opposed to / in this case / the sum total of all polymer components] at least 30 mass %.

[0024] The fiber-composite material which has a polyester matrix is an ingredient which consists of the textiles which consist of the consolidation fiber or the consolidation fiber which is not cut which is not cut by one side, a matrix which consists of polyester on the other side, a polyester molding compound, or a polyester compound.

[0025] The consolidation fiber or consolidation textiles (the so-called prepreg) which sank in, for example, the polyester, which can manufacture the fiber-composite material which has the matrix, polyester molding compound, or polyester compound which consists of polyester by various approaches, can be solidified until it becomes a lamination plate with a pressure and temperature. the textiles which consist of the film and reinforcement fiber which consist of the hybrid yarn or the aforementioned thermoplastics which consists of polyester fiber and reinforcement fiber -- application of pressure and warming -- it is also possible to process it downward and to make it composite material. Suitable reinforcement fiber is a glass fiber, a carbon fiber, and an aramid fiber.

[0026] The rubber constituent used by the approach by this invention is a well-known approach,

and contains the rubber which contains a carboxyl group or an anhydride radical under said situation of being manufactured by carboxylating using a partial saturation acid, an acid derivative, for example, a maleic acid, or a maleic anhydride, for example (for example, a U.S. Pat. No. 4010223 description, reference). It is also possible to manufacture the aforementioned rubber by copolymerization of a partial saturation acid, for example, an acrylic acid.

Fundamentally, it can be manufactured by the well-known approach and all the rubber that has a carboxyl group or an anhydride radical is carrying out suitable.

[0027] Since it differs according to the approach and amount of the rubber die used and the bifunctional maleimide added, or polyfunctional maleimide, the general minimum of a carboxyl content or the acid number cannot be indicated. . Therefore, it will consider that a numeric value to which the effectiveness by this invention shows up barely is a minimum. This numeric value can be calculated by the trial of some daily use.

[0028] The rubber used for an elasticity component may be for example, EP(D) M rubber, SB-rubber, BR, NR, IR and IIR, CIIR, BIIR, NBR and CR, a styrol content block copolymer, and/or poly ARUKENIREN (as E-SBR or L-SBR). About the detail, the Europe patent application disclosure No. 0683195 description related clearly is pointed out.

[0029] The rubber used may be radical cross-linking silicone rubber.

[0030] It is :- according to which it ****s on different vulcanization conditions and silicone rubber can be intrinsically classified into four sorts. It is rubber - of the one component system of cross-linking at a room temperature. It is rubber - of the binary system of cross-linking at a room temperature. Liquefied silicone rubber - The silicone rubber mixture liquefied silicone rubber for hot cure rubber is usually processed like for processing of thermoplastics on an injection molding machine. Generally it is mixed at a rate of 1:1 at the time of the cold, and this rubber consists of two sorts of components injected in hot metal mold.

[0031] Since rubber mixture can construct a bridge over the polyester complex by this invention using a peroxide in ordinary use, liquefied silicone rubber or silicone rubber mixture is intrinsically used for hot cure rubber. When doubtful, according to directions of a manufacturer, the fitness of a specific mold should be examined based on the trial in ordinary use.

[0032] All the matter used in rubber as a bulking agent by the conventional method, for example, carbon black, silicic acid, silicate, a calcium carbonate, a zinc oxide, and talc are suitable. When using a high activity bulking agent, in order to attain adhesion of complex, a lot of bifunctional maleimides or polyfunctional maleimides are needed.

[0033] A suitable plasticizer is a special plasticizer, for example, the polyalcohol fatty acid ester which is an amount to 50 mass sections to the rubber 100 mass section advantageously, or a thioether in ordinary use in a naphthene oil and/or an aliphatic series oil, or a rubber technology especially.

[0034] As a vulcanizing agent, since the activity range of a peroxidation compound is very large, a peroxidation compound is used preferably. However, the vulcanizing agent on the basis of sulfur or a sulfur supply reagent is suitable similarly.

[0035] A suitable peroxide vulcanization agent is well-known to this contractor for bridge formation of rubber peroxide, 2 [for example,], 5-dimethyl -2, 5-bis(t-butylperoxy)-hexane, dicumyl peroxide, 4, and 4-G t-butylperoxy-n-butyl valerate, 1, and 1-G t-butylperoxy. - They are a 3, 3, and 5-TORIMECHIRU-cyclohexane and bis(t-butylperoxy isopropyl) benzole. The detail for using a peroxide vulcanization agent is a booklet for enterprises. It is in ** from "Rubbery Chemical-Crosslinking-Peroxides" (date of issue: May, 1985) of Akzo-HEMI (Akzo-Chemie).

[0036] As a vulcanization activator, a triaryl SHIANU rate (TAC) and acrylate (EDMA), for example, ethylene glycol dimethacrylate, butanediol dimethacrylate (BDMA), and trimethylolpropanetrimethacrylate (TRIM) are suitable, for example.

[0037] Moreover, the rubber constituent can also contain an additive, for example, a vulcanization inhibitor, antioxidants, processing aid, other release agents, and/or other lubricant. Generally, the additive of above others becomes 50 mass sections at the maximum to the rubber 100 mass section. Manufacture of such a compound is for example, F.W. It is indicated by Barrow (Barrow) in "Rubber Compounding" "Mischungen fur die Elastverarbeitung" of the 1982 (VEB

German (Deutscher Verlag) fur Grundstoffindustrie) issuance by inside or the clay man (Kleemann) published in Marcel Decker (Marcel Dekker Inc.), New York, and Basel in 1988.
[0038] The maleimide (compound mold A) by which a double bond is not permuted by the way For example, 1, 3-phenylene-screw maleimide, 1, 4-phenylene-screw maleimide, The 3-methyl - 1, 4-phenylene-screw maleimide, the 5-methyl -1, 3-phenylene-screw maleimide, 4 4' -(N and N'-screw maleimide)- Diphenylmethane, 2, 4-screw maleimide toluol, 3, 3' -(N and N'-screw maleimide)- Diphenylmethane, 3 3' -(N and N'-screw maleimide)- Diphenyl sulfone, 4 4' -(N and N'-screw maleimide)- Diphenyl sulfone. You may be 1, 2-ethylene-screw maleimide, 1, 3-propylene-screw maleimide, 1, 4-butylene-screw maleimide, 1, 10-decene-screw maleimide, 1, 12-dodecen-screw maleimide, etc.

[0039] Preferably, it is the bis-maleimide which has the aromatic series radical R1, and they are 1, 3-phenylene-screw maleimide, 2, and 4-screw maleimide toluol or 4, and 4' especially preferably. -(N and N'-screw maleimide)- It is diphenylmethane.

[0040] As maleimide (compound mold B) by which the double bond is permuted by the way, the other compounds with which 1 and 3-bis(SHITORAKONIMIDO methyl) benzole or R2, and/or R3 express methyl or ethyl, for example correspond.

[0041] maleimide mixture -- respectively -- rubber or the polyester 100 mass section -- receiving -- desirable -- 1 - 8 mass section -- and 1.25 - 6 mass section is used especially preferably.

[0042] Maleimide mixture is mixable into a thermoplastic component with melt mixing in ordinary use which used for example, the 2 shaft kneading machine or the bus-KO-kneading machine (Buss-Co-Kneter). Or it can also mix into a rubber constituent by the well-known approach again. In the case of another possible embodiment, it is also mixable into a thermoplastic component and a rubber constituent.

[0043] It contacts and the complex which consists of the hard component and elastomer component on the basis of polyester is manufactured by [with a hard component] vulcanizing a rubber compound.

[0044] In this case, to one, polyester, a polyester molding compound or a polyester compound, and the body set to one more from a rubber compound can be manufactured in one step or two steps. The body which consists of a fiber-composite material and a rubber compound is manufactured in two steps.

[0045] In the case of two steps of processes, first, it is manufactured by solidification of injection molding, extrusion, or a prepreg, and impact shaping is carried out together with the rubber compound by which preliminary formation was carried out at the 2nd process depending on the case, and a hard shaping member is exposed to the vulcanization conditions of rubber. A press, injection molding, or extrusion can perform carrying out impact shaping of the hard shaping member together with rubber.

[0046] In the case of the method of injection molding two steps, it is carried out like the case of two-step manufacture of 2 color fuel-spray member. The shaping member of the aforementioned hard material is used as a fitting member. The cylinder and screw of an injection molding machine are designed by the well-known approach for rubber processing processing, and metal mold can be heated to vulcanizing temperature. Since a mold release assistant may bring effect to adhesion of complex when an external mold release assistant is used, it must consider so that a mold release assistant may not reach into the gloss layer of an ingredient.

[0047] In impact shaping and vulcanization by two steps of extrusion processings (for example, the profile which consists of thermoplastics manufactured at the 1st process) (for example, a conduit), it is covered with a rubber ingredient, and it is vulcanized under application of pressure depending on the case. It ****s and is processed using a plate, fleece, textiles, and a rope.

[0048] In the case of one step of extrusion methods, complex is manufactured by the simultaneous extrusion of thermoplastics and a rubber ingredient, and is vulcanized succeedingly. Thus, the manufactured complex profile can be used for the object of packing.

[0049] In the case of the method of injection molding one step, it works like one step of the 2 color injection-molding methods. In this case, one injection molding machine is equipped for thermoplastics processing, and another is equipped for rubber processing. Although metal mold is

heated by even predetermined vulcanizing temperature, whenever [this stoving temperature] must be less than the congealing point of polyester, a polyester molding compound, or a polyester compound.

[0050] the rubber mixture with which the optimal vulcanization conditions were chosen -- it is especially dependent on the vulcanization system and shaping member structure of rubber mixture. In this case, since the maleimide mixture added does not do effect intrinsically [a reaction condition], it may be based on a well-known experience value.

[0051] Generally 40~80 degrees C of suitable material temperature of the rubber mixture in a cylinder are within the limits of 60~70 degrees C advantageously.

[0052] It depends for suitable vulcanizing temperature on the softening temperature of a fitting member. Generally vulcanizing temperature is within the limits of 140~200 degrees C. When the softening temperature range of a fitting member approves, the hot range, for example, the temperature of 170~190 degrees C, is chosen. It depends for vulcanizing time on the geometry of vulcanizing temperature and a member in addition to rubber mixture. Generally vulcanizing time is 30 seconds ~ 30 minutes, and temperature lower than; and a thicker rubber member take long time amount to it.

[0053] The complex manufactured using the approach by this invention and the approach by this invention is :- which shows the following advantage. Complex is advantageously manufactured in several minutes.

[0054] - The polyester used in a multicomputer system has configuration stability, good solvent stability, remarkable sliding-friction behavior, and very slight water absorption at the time of high heat, and is usable satisfactory also in the external range.

[0055] - By the test case, generally [complex], the cohesive failure in rubber is imitated, and no separation in a layer interface has so powerful that there is in loam **.

[0056] - Weathering is not observed.

[0057] The roller with which the following body can be manufactured from complex, for example and by which :rubber coat was carried out, a flange and a conduit -- next hand and a hose -- next hand, a packing frame, impact absorptivity, and a radiant ray absorptivity configuration member -- A spring member, ******, the reinforced rubber profile, a haulage belt, a driving belt, The pressure roll for video tape equipment and an audio tape unit, Packing, the piston especially equipped with a coupling disk and a brake disc, a thin film, and packing at wave type packing and the time, the reinforced folding bellows, a pump container and a pump valve, the rubber hose by which polyester reinforcement was carried out.

[0058] Next, this invention is explained in full detail per example.

[0059]

[Example] : which used the following ingredient for manufacture of an example polyester molding compound -- VESTODUR 1000:Degussa-Huels (Degussa-Huels AG) and D-45764 Gay polybutylene terephthalate VESTODUR of marl ** GF VESTODUR which has a part for ***** of 30% of 30:cut glass fiber and by which glass fiber reinforcement was carried out 1000 (Degussa-Huels, D-45764 marl **)

HVA2 : Du Pont (Fa.DuPont), Wilmington, Delaware, The m-phenylene-screw maleimide PERUKA link 900 in USA (Perkalink): FUREKUSHISU additive FUYUA dee caoutchouc industry company () [Fa.Flexys Additive fuer] die Kautschukindustrie GmbH & Co.KG, On Lehmann & Foss's (Fa.Lehmann & Voss) calcium-silicate, 1 of D- 52349 durene, 3-bis(SHITORAKONIMIDO methyl) benzole BDMA : 75%, : which used the following ingredient for manufacture of butanediol dimethacrylate rubber mixture -- BUNA EP G6170: -- low partial saturation nature -- The statistical EPDM-rubber which has the Mooney viscosity of ML(1+4) 125 degree-C=59, Bayer (Bayer AG), D-51368 Leverkusen ** BUNA EP G5450 : [Random EPDM-rubber which has the partial saturation nature of whenever / middle /, and the Mooney viscosity of ML(1+4) 125 degree-C=46,] Bayer, D-51368 Leverkusen ** EXXELOR VA 1803 : [Exxon chemical company (Fa.Exxon Chemical).] Maleic anhydride of Cologne ** ** -(1%)- Denaturation EPM rubber KORAKKUSU (Corax) Carbon black DEYUREKKUSU of Degussa-Huels which has the CTAB value of N 550:42m²/g (Durex) Have the CTAB value of O:20m²/g. Carbon black SHIRICHIN of Degussa-Huels (Sillitin) Z 86 : Have the specific surface area of about 14m²/g. The Hoffmann

mineral company (Fa.Hoffmann Mineral), Aluminum silicate SAMPA of noy BURUKU / Danube ** ** (Sunpar) 150 : [Suntan oil company (Fa.Sun Oil),] Paraffin oil San Per who has 14.1% of aroma compounds of Belgium ** ** (Sunpar) 2280 : [Suntan oil company (Fa.Sun Oil),] The paraffin (73%)—naphthene (23%)—aromatic series (4%) oil titanium dioxide of Belgium ** ** : Bayer D-51368 the zinc oxide ZnO of offer object ZnO:Lehmann & Foss of Leverkusen ** **, and Hamburg ** **, RS:Lehmann & Foss, the zinc oxide of Hamburg ** **, and a funnel -- G gel (Rotsiegel)

Burka JITTO (Vulkazit) DM: Bayer, D-51368 Leverkusen **, ** dibenzothiazyl disulfide burka NOx (Vulkanox) HS:line HEMI (Rhein-Chemie) 2, 2, 4-trimethyl to which the polymerization of the rye now ** ** was carried out -1, 2-dihydroquinoline DINA silane (Dynasylan) MEMO : [Degussa-Huels] Methacrylic-oxy-propyl-trimethoxysilane pel KADOKKUSU of marl ** ** (Perkadox) 14/40 : [Akzo chemical company,] Bis--t-butylperoxy-isopropyl benzole pel KASHITTO of the chalk of D-52349 durene **, and 40% of SiO₂ up one (Perkacit) TBzTD : [Akzo chemical company,] Tetra-benzyl thiuram JISURUFIDOERASUTOSHIRU of D-52349 durene ** ** (Elastosil) R 701/40 S, ERASU tosyl R 701/80 S, ERASU tosyl R 420/70 S and ERASU tosyl R420/40 S: Mixture of giant-molecule polydyorganosiloxane and the reinforced bulking agent. ERASU tosyl is the brand name of the silicone rubber of the Wacker Chemie company (Fa.Wacker-Chemie GmbH) and bull KUHAUZEN ** **.

[0060] BERUNA & ply DERA which has standard screw arrangement for manufacture manufacture of a polyester molding compound at 250 degrees C (Werner & Pfleiderer) ZSK 30 It carried out in M9 / 1-kneading machine.

[0061] Rubber mixture of manufacture each of rubber mixture was manufactured in the batch-laboratory-measuring kneading machine (HAAKE (Fa.Haake)). At the rotational frequency of the coagulation temperature of 60 degrees C, and 64rpm, it plasticized to rubber 30g first. The components (except for a vulcanization system) remaining for about 5 minutes were mixed, and it homogenized for 3 more minutes. In the meantime, temperature rose at about 110 degrees C. Said reserve mixture was successingly stored at the room temperature for at least 24 hours. Then, the vulcanization system (when used, the vulcanization activator BDMA is included) was mixed in homogeneity for about 4 minutes on the same conditions (coagulation temperature of 60 degrees C, 64rpm).

[0062] From the polyester-molding material in which complex carried out the manufacture trial, the specimen (100x100x4mm) was manufactured by the 250-degree C cylinder temperature by the injection-molding method. Then, the plate was placed into the metal mold (100x100x8mm) which consists of V2A-steel, and the PTFE-film of 20mm width of face was ****(ed) to one side. The rubber mixture which should be examined on the whole surface was covered. Thus, the adjusted plate was compressed for 20 minutes by 180 degrees C and 200 bars in the hydraulic press (SHUBABENTAN (Schwabenthan)-poly start (Polystat) 200T).

[0063] The adhesion trial of the complex of the adhesion trial polyester ingredient of complex and the vulcanized rubber was carried out using the friction test by DIN53531. In this case, in the case of the friction test of an elastic band, to the flat surface of thermoplastics, the rubber member which divided with the polyester ingredient on the occasion of vulcanization, and was held with the Teflon (trademark) film at it was pulled vertically, and was put. The result was summarized in the 2nd table and the 4th table, and it judged as follows in this case.

[0064] The numeric value indicated in the table, 50 [for example,], indicates a coherent adhered part. 100 means perfect coherent adhesion in this case, and destruction produces it in rubber:, i.e., the case of a friction test, (high separating power).

[0065] Less than 100 numeric value indicates a part for the percent of cohesive failure. The remainder of a destructive side has powerful coherent adhesion. "ad" means the adhesive adhesion (destruction in a layer interface) which has the separating power of whenever [middle]. Since it means not adhering, namely, there is also no adhesive adhesion in this case, "0" does not have separating power.

[0066] All trials were summarized into the 1-4th tables.

[0067] It is [as opposed to / as Example 1 shows / the rubber mixture of an EP(D) M foundation] HVA2. Only using 1 mass %, only when small, good adhesion is attained. Example 6 -

- the PERUKA link (Perkalink) 900 -- if independent, even if extensive, in spite of showing not producing adhesion -- additional -- PERUKA link (Perkalink) 900 When adding 1 mass % (Example 2), adhesion improves shockingly. As for this synergistic effect, HVA2 comes out [already / so much] according to a high thing and is more important only for factors 2-3 than the PERUKA link 900.

[0068] It is HVA2 as Example 3 by this invention shows. The weathering from a molding material or a finishing member is observed using 2 mass %. Although this weathering is prevented by surely adding BDMA2 mass % simultaneously (Example 4 by this invention), in many cases, this decreases adhesion of complex clearly. According to Example 5, weathering is the PERUKA link 900. It is prevented also by using 2 mass % together, and in bridge formation by the peroxide, the level of adhesion is fully maintained and, in sulfur bridge formation, on the other hand, adhesion will not become possible without this here.

[0069] Maleimide [maleimide with the inclination of other weathering], for example, also when general 4 and 4'-diphenylmethane screw maleimide is used similarly in a commercial scene, the same result is obtained instead of HVA2. Also when the structurally similar maleimide permuted by the double bond is substituted for the PERUKA link 900, the same result is completely obtained.

[0070] in the case of the trial using silicone rubber mixture (Examples 7-14), in order to attain good adhesion, generally the clearly small amount of additives is needed attracts attention rather than being needed for EP(D) M rubber. However, coherent adhesion or adhesive adhesion is not attained in this case without an additive, either.

[0071] Table [1st]: the presentation (mass section) of EPDM mixture or EPM mixture

[0072]

[A table 1]

	A	B	C	D	E	F	G
BUNA EP G 6170	100,00						
BUNA EP G 5450		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	
EXXELOR VA 1803							100,00
VESTENAMER 6012		10,00	27,50				
コラックス(Corax) N 550			80,00	100,00			
デュレックス (Durex) O	100,00	80,00					
シリチン (Sillitin) Z 88					100,00	100,00	100,00
サンバー (Sunpar) 150	30,00	20,00					
サンバー (Sunpar) 2280			60,00	70,00	25,00	25,00	25,00
ジエチレングリコール							2,00
二酸化チタン							5,00
ZnO				5,00	5,00	3,00	5,00
ZnO, RS	5,00	5,00	5,00				
ステアリン酸							1,50
ブルカシット(Vulkadil) DM							1,00
ブルカノックス (Vulkanox) HS	2,00	2,00	2,00		1,00		2,00
ダイナシラン(Dynasylan) MEMO	2,00						
硬質					.	1,50	
BDMA			1,50	1,50	1,00	1,50	1,50
ベルカドックス(Perkadox) 14/40	7,50	6,00	6,00	6,00	6,00		6,00
ベルカシット(Perkachit) TBzTD						1,00	

[0073] Table [2nd]: the adhesion result (% publication is mass % to polyester) of a polyester molding compound and the mixture of different EP(D) M rubber

[0074]

[A table 2]

例	ポリエステル成形材料			風化	ゴム混合物						
	ポリエステル (%)	HVA 2 (%)	2. 添加剤 (%)		A EPDM カーボン ブラック ラジカル性	B EPDM カーボン ブラック ラジカル性	C EPDM カーボン ブラック ラジカル性	D EPDM カーボン ブラック ラジカル性	E EPDM 珪酸塩 ラジカル性	F EPDM 珪酸塩 硫黄	G X-EPM 珪酸塩 ラジカル性
1 a) VESTODUR 1000 1	-		無	b)	0	0	70	b)	b)	0	0
2 VESTODUR 1000 1 ペルカリリンク(Perkalink) 900 1			無	b)	80	95	90	b)	ad	95	
3 b) VESTODUR 1000 2	-		有	85	100	100	100	100	0	95	
4 b) VESTODUR 1000 2 BDMA 2			無	0	10	95	100	85	40	80	
5 VESTODUR 1000 2 ペルカリリンク(Perkalink) 900 2			無	50	90	100	100	100	75	95	
6 b) VESTODUR 1000 - ペルカリリンク(Perkalink) 900 6			無	b)	b)	0	b)	b)	0	b)	

a) 本発明によらない

b) 不定

[0075] Table [3rd]: the presentation (in mass section) of silicone rubber mixture

[0076]

[A table 3]

	H	I	J	K
エラストシル (Elastosil) R 701/40 S	97.00	43.00		
エラストシル (Elastosil) R 701/80 S		54.00		97.00
エラストシル (Elastosil) R 420/70 S			58.00	
エラストシル (Elastosil) R 420/40 S			39.00	
カーボンブラック (Ruß)	1.00	1.00	1.00	1.00
過酸化ジクミル	2.00	2.00	2.00	2.00

[0077] Table [4th]: the adhesion result (% publication is mass % to polyester) of a polyester molding compound and the mixture of different silicone rubber

[0078]

[A table 4]

例	ポリエステル成形材料			風化	ゴム混合物			
	ポリエステル	HVA 2 (%)	2. 添加剤 (%)		H	I	J	K
7 a) VESTODUR 1000 0.5		0.5	-	無	90	0	0	0
8 VESTODUR 1000 0.5 ペルカリリンク(Perkalink) 900 1			ペルカリリンク(Perkalink) 900 1	無	b)	95	85	95
9 VESTODUR 1000 0.5 ペルカリリンク(Perkalink) 900 2			ペルカリリンク(Perkalink) 900 2	無	b)	100	100	100
10 a) VESTODUR 1000 2.0			-	有	100	100	100	100
11 VESTODUR 1000 2.0 ペルカリリンク(Perkalink) 900 2			ペルカリリンク(Perkalink) 900 2	無	100	100	100	100
12 VESTODUR GF 30 0.75 ペルカリリンク(Perkalink) 900 1			ペルカリリンク(Perkalink) 900 1	無	100	100	40	100
13 VESTODUR GF 30 1.0 ペルカリリンク(Perkalink) 900 1			ペルカリリンク(Perkalink) 900 1	無	100	100	65	100
14 VESTODUR GF 30 2.0 ペルカリリンク(Perkalink) 900 2			ペルカリリンク(Perkalink) 900 2	無	100	100	100	100

a) 本発明によらない

b) 不定

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-302955

(P2000-302955A)

(43) 公開日 平成12年10月31日(2000.10.31)

(51) Int.CI.	7	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 08 L	67/02		C 08 L	67/02
C 08 J	3/24	C F D	C 08 J	3/24 C F D Z
	5/00	C F D		5/00 C F D
C 08 K	3/06		C 08 K	3/06
	5/14			5/14

審査請求 未請求 請求項の数 10 0 L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-92094(P2000-92094)	(71) 出願人	599020003 デグサーヒュルス アクチエンゲゼルシャ フト ドイツ連邦共和国、 フランクフルト、 ア ム マイン ワイスフラウエンストラーゼ、 9
(22) 出願日	平成12年3月29日(2000.3.29)	(72) 発明者	トーマス グローセーブッベンダール ドイツ連邦共和国 ハルテレン フレース ハイマー シュトラーゼ 343
(31) 優先権主張番号	19914161.4	(72) 発明者	ヴァルター ヘラーマン ドイツ連邦共和国 ドルステン ヘンデル シュトラーゼ 129ア一
(32) 優先日	平成11年3月29日(1999.3.29)	(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄 (外4名)
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

(54) 【発明の名称】複合体の製造法および複合体

(57) 【要約】

【課題】 ポリエステルーエラストマー複合体を製造する方法

【解決手段】 熟可塑性ポリエステルを基礎とする硬質成分と、ゴム、充填剤、加硫剤、加硫活性剤、可塑剤を含有するゴム組成物を加硫することによる、硬質成分との接触で製造される加硫ゴムである軟質成分とから複合体を形成し、その場合、付加的にマレインイミド混合物を使用する。

【効果】 本発明による複合体は、安価で数分で製造することができ、熟時形状安定性、溶剤安定性、すべり摩擦挙動ならびに少ない吸水、および複合の強さに優れており、風化が観察されない。

2

橋性シリコーンゴムである、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】 加硫剤が過酸化物である、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項6】 加硫剤が硫黄または硫黄供与試薬である、請求項1から5までのいずれか1項記載の方法。

【請求項7】 ゴム組成物が、さらに加硫減速剤、老化防止剤、加工助剤、離型剤および／または発泡剤を含有する、請求項1から6までのいずれか1項記載の方法。

10 【請求項8】 マレインイミド混合物を1～8質量部、好ましくは1、25～6質量部まで使用する、請求項1から7までのいずれか1項記載の方法。

【請求項9】 複合体を、1段階または2段階の工程で製造するが、この場合、シリンダー中のゴム混合物の材料温度は40～80°Cの範囲であり、加硫温度は140～200°Cの範囲である、請求項1から8までのいずれか1項記載の方法。

【請求項10】 請求項1から9までのいずれか1項記載の方法により製造された複合体。

20 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬質成分が熱可塑性ポリエステルを基礎とし、軟質成分は加硫ゴムである少なくとも1つの硬質成分と少なくとも1つの軟質成分とからなる複合体の製造法に関するものである。さらに本発明は、前記の方法により得られる物体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリエステルと加硫ゴムとからなる複合体は、既に欧州特許出願公開第0683195号明細書から公知である。この場合、複合体は、熱可塑性ポリエステルを基礎とする硬質成分が使用されており、軟質成分の場合には、常用の加硫条件下に硬質成分との接触して加硫され、かつ次の成分：

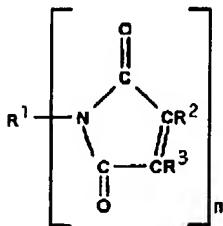
1. ゴム 100質量部
11. 充填剤 0～300質量部
111. 過酸化物加硫剤 1～10質量部
IV. 加硫活性剤 0～4質量部、ならびに
V. 可塑剤 0～150質量部

40 を含有するゴム組成物から出発する方法によって製造されるが、この場合、この方法は

a) 選択的に硬質成分および軟質成分は、付加的に一般式：

【0003】

【化2】



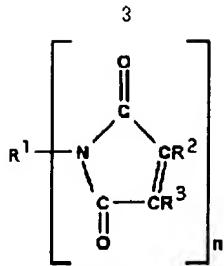
【式中、R'は任意の2価または多価の基または直接結合であってもよく、nは2以上の数値である】で示される二官能性マレインイミドまたは多官能性マレインイミド少なくとも2個の混合物0.5～1.2質量部を含有し、

b) 硬質成分が二官能性マレインイミドまたは多官能性マレインイミドを含有しない場合には、ゴムはカルボキシル基または酸無水物基を有する、少なくとも1つの硬質成分と少なくとも1つの軟質成分とからなる複合体の製造法において、マレインイミド混合物が、
A. R²およびR³が水素を表わす、少なくとも1個のマレインイミド 10～90質量%、および
B. R²がそれぞれ最大でC原子20個を有するアルキル、シクロアルキルまたはアリールを表わし、R³がこれと無関係にR²と同一の意味を表わしてよいか、または水素を表わす、少なくとも1個のマレインイミド 90～10質量%から構成されることを特徴とする、複合体の製造法。

【請求項2】 硬質成分が、ポリエチル、ポリエチル成形材料、ポリエチル配合物またはポリエチルマトリクスを有する複合材料である、請求項1記載の方法。

【請求項3】 熱可塑性ポリエステルのジカルボン酸成分が、テレフタル酸を基礎とする、請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 ゴムが、EP(D)M-ゴム、E-SBR、L-SBR、BR、NR、IR、IIR、CII、BIIIR、NBR、CR、ステロール含有ブロックコポリマー、ポリアルキレンおよび／またはラジカル架



【0004】で示される二官能性マレインイミドまたは多官能性マレインイミド O. 5~12質量部を含有し、

b) 硬質成分が二官能性マレインイミドまたは多官能性マレインイミドを含有しない場合には、ゴムはカルボキシル基または酸無水物基を有することによって特徴付けられる。

【0005】しかし実際には、R²およびR³が水素原子を表わす極めて多くの場合、確かに顯著な付着性が得られるが、しかし、成形材料、ゴム配合物またはゴム配合物から製造された複合体の長期貯蔵の際に、過剰量のマレインイミドが風化し、かつマレインイミドの黄色の固有色のため、一部の表面で極めて明白に認められることが判明した。この問題は、例えばm-フェニレンビスマレインイミドまたは4, 4'-ジフェニルメタンビスマレインイミドを使用する場合に、特に顯著に生じる。しかし、これらのマレインイミドは、その他の点については著しく効果的であり、その上、商業的に常用があるので、マレインイミドの使用が、基本的に放棄したくないのである。

【0006】しかし、これまで有利に使用されたビスマレインイミドは高価である。新しい系は、同一の効果の場合には割安であるはずである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って課題は、歐州特許出願公開第0683195号明細書の記載によるポリエステルーエラストマー複合体を製造する場合に、表面で風化せず、その上割安であるマレインイミド系を使用することであった。更に望まれることは、前記マレインイミド系が歐州特許出願公開第0683195号明細書の記載から公知であるように、ゴム成分を過酸化物により加硫する場合だけでなく、さらに常用されている硫酸による加硫の際にも、強力に付着することになることであった。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記課題は、熱可塑性ポリエステルを基礎とする硬質成分が使用し、軟質成分の場合には、常用の加硫条件下に硬質成分との接触で加硫され、かつ次の成分：

- I. ゴム 100質量部
- II. 充填剤 0~300質量部
- III. 加磁剤 1~10質量部
- IV. 加磁活性剤 0~4質量部、ならびに

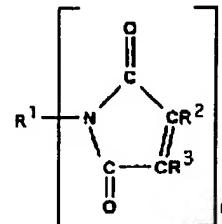
V. 可塑剤 0~150質量部

を含有し、この場合、

a) 選択的に硬質成分および/または軟質成分は、付加的に一般式：

【0009】

【化3】



10

【0010】【式中、R¹は任意の2価または多価の基を表わすか、または直接結合を表わしてよく、nは2以上、有利に2~4の数値である】で示される二官能性マレインイミドまたは多官能性マレインイミド少なくとも2個の混合物O. 5~12質量部を含有し、および

b) 硬質成分が二官能性マレインイミドまたは多官能性マレインイミドを含有しない場合には、ゴムはカルボキシル基または酸無水物基を有する、ゴム組成物から出発することからなり、マレインイミド混合物が、
A. R²およびR³が水素を表わす、少なくとも1個のマレインイミド 10~90質量%、および
B. R²がそれぞれ最大でC原子20個を有するアルキル、シクロアルキルまたはアリールを表わし、およびR³がこれと無関係にR²と同一の意味を表わしてよいか、または水素を表わす、少なくとも1個のマレインイミド 90~10質量%から構成されていることによって特徴付けられる方法によって解決される。

【0011】ここで効果的なポリエステルと加硫ゴムとの間の結合メカニズムに関しては、まだ確定された知識はない。

【0012】

【発明の実施の形態】次に、硬質成分および軟質成分の個々の成分を、詳説する。

【0013】ポリエステルを基礎とする硬質成分は、ポリエステル、ポリエステル成形材料、ポリエステル配合物またはポリエステルマトリクスを有する継維複合体であつてもよい。

【0014】この場合、熱可塑性ポリエステルは公知の方法で、C原子8~14個を有する芳香族ジカルボン酸もしくはそのエステルを、適当なジオールを用いてエステル交換もしくはエステル化し、引続き、重縮合することによって製造される〔“Polymer Chemistry”, インターサイエンス社 (Interscience Publ.), ニューヨーク, 1961, 111~127頁: Kunststoffhandbuch, 第VIII卷, C. ハンザー社 (C. Hanser Verlag), ミュンヘン, 1973およびJournal of Polymer Science, A1部, 4, 1851~1859頁 (196

6) 参照]。

【0015】詳細に関しては、明らかに関連する欧州特許出願公開第0683195号明細書を指摘しておく。

【0016】好ましい実施態様の場合、ポリエステルのジカルボン酸成分はテレフタル酸を基礎とする。

【0017】特に好ましくは、ポリエステルとしてポリ(エチレンテレファレート)およびポリ(ブチレンテレファレート)が使用される。

【0018】二官能性マレインイミドまたは多官能性マレインイミドの作用は、大抵の場合、ポリエステルが脂肪族二重結合を含有する際には、なおある程度上昇させることができる。従って、もう1つの実施態様の場合、テレフタル酸を基礎とするジカルボン酸成分と、ブタンジオールー(1, 4) 0~99.9モル%およびブテンジオールー(1, 4) 0.1~100モル%からなるジオール成分とを有するポリエステルが使用される。殊にジオール成分は、ブタンジオールー(1, 4) 5~99モル%およびブテンジオールー(1, 4) 1~50モル%からなる。

【0019】もちろん、場合によっては望ましいポリエステルの二重結合含量は、二重結合を有するポリエステルと例えば二重結合を有していないポリエステルとの混合物が使用されることによって調節できる。

【0020】本発明の範囲内のポリエステル成形材料は、加工特性の改善または使用特性の変性を目的とした、公知技術水準に相応するポリエステルの調製物である。ポリエステル成形材料は、例えば安定化剤、溶剤、充填剤、例えばカーボンブラック、黒鉛、金属光輝顔料、二酸化チタンおよび磁化亜鉛、補強剤例えばガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維または金属繊維、可塑剤、染料および/または防火剤を含有している。成形材料中の補強剤含量は、それぞれ全成形材料に対して50質量%まで、防火剤の含量は、20質量%まで、および残りの全ての添加剤の含量は、合計で10質量%までであってもよい。

【0021】本発明の範囲内のポリエステル配合物は、ポリエステルおよび他のポリマーならびにポリエステル成形材料の場合に常用の添加剤から構成されている成形材料である。ポリマー成分は、相互に可溶性であるか、一方のポリマー成分がもう一方のポリマー成分中で分散分布できるかまたは両方が互いに内部貫入性の網目構造体を形成することができる。

【0022】本発明の範囲内では、原理的にそれぞれ公知のポリエステル配合物を使用できる。例として次のものが挙げられる：PBT/Pc配合物またはPET/Pc配合物、耐衝撃性として例えば無水マレイン酸変性ゴムまたはグリシジルメタクリレート変性ゴムを含む耐衝撃変性されたポリエステル、ポリエステル/ポリアミド配合物、ポリエステルとポリオレフィンとからなる配合物ならびにポリエステルとPMMA、PMMI、AB

S、エポキシ樹脂またはブロックコポリエーテルエステルエラストマーからなる配合物。この種の系は、例えば次の出版物中に記載されている：Polymer Blends、編集：E. Martuscelli, R. PalumboおよびM. Kryszewski、プレナム社(Plenum Press)、ニューヨーク、1980；Polymer Alloys III、編集：D. Klempner およびK. C. Frisch、プレナム社、ニューヨーク、1983；国際公開番号WO-A-87/00850；欧州特許出願公開第0037547号明細書；同第0276327号明細書ならびにH. Saechting, Kunststoff-Taschenbuch、第25版、C. ハンザー社(C. Hanser Verlag)、ミュンヘン、ウィーン、1992。

【0023】ポリエステル配合物中のポリエステル含量は、この場合、全ポリマー成分の合計に対して、少なくとも30質量%でなければならない。

【0024】ポリエステルマトリクスを有する繊維複合材料とは、一方で切断されていない強化繊維または切断されていない強化繊維からなる繊物、もう一方でポリエステルからなるマトリクス、ポリエステル成形材料またはポリエステル配合物から構成されている材料のことである。

【0025】ポリエステルからなるマトリクス、ポリエステル成形材料またはポリエステル配合物を有する繊維複合材料は、種々の方法で製造できる：例えばポリエステルを含浸した強化繊維または強化繊物(いわゆるプレブレグ)は、圧力および温度によってラミネート板になるまで固化させることができる。ポリエステル繊維と補強繊維とからなる混成糸または前記の熱可塑性物質からなるフィルムおよび補強繊維からなる繊物を、加圧および加温下に加工して複合材料にすることも可能である。適当な補強繊維は、例えばガラス繊維、炭素繊維およびアラミド繊維である。

【0026】本発明による方法で使用されるゴム組成物は、例えば公知の方法で、不飽和酸または酸誘導体、例えばマレイン酸または無水マレイン酸を用いてカルボキシル化することによって製造される前記状況下でカルボキシル基もしくは無水物基を含有するゴムを含有している(例えば、米国特許第4010223号明細書、参照)。前記のゴムを、不飽和酸、例えばアクリル酸との共重合によって製造することも可能である。基本的に、公知の方法で製造されることができ、カルボキシル基または無水物基を有する全てのゴムが適当している。

【0027】カルボキシル含量または酸価の一般的な下限は、使用されるゴム型および添加される二官能性マレインイミドまたは多官能性マレインイミドの方法および量に応じて異なっているので記載することができない。従って、本発明による効果がからうじて現れるような数値が、下限であると見なされることになる。この数値は、いくつかの常用の試験によって求めることができる。

【0028】軟質成分に使用されるゴムは、例えばEP(D) Mゴム、SBゴム(E-SBRまたはL-SBRとして)、BR、NR、IR、IIR、CIIR、BIIIR、NBR、CR、ステロール含有ブロックコポリマーおよび/またはポリアルケニレンであってよい。詳細に関しては、明らかに関連する欧州特許出願公開第0683195号明細書を指摘しておく。

【0029】使用されるゴムは、ラジカル架橋性シリコーンゴムであってよい。

【0030】異なった加硫条件に相応して、シリコーンゴムは本質的に4種に分類されることができる:

- 室温で架橋性の一成分系のゴム
- 室温で架橋性の二成分系のゴム
- 液状シリコーンゴム
- 熱加硫ゴムのためのシリコーンゴム混合物

液状シリコーンゴムを、射出成形機上で、熱可塑性物質の処理にとって通常ように処理する。このゴムは、一般に1:1の割合で冷時に混合され、熱い金型中に射出される二種の成分からなる。

【0031】本発明によるポリエステル複合体には、ゴム混合物が常用の過酸化物を用いて架橋できるので、本質的に液状シリコーンゴムまたはシリコーンゴム混合物を熱加硫ゴムに使用する。疑わしい場合には、製造者の指示に従うかまたは特定の型の適性は、常用の試験に基づき試験すべきである。

【0032】充填剤としては、常法によりゴムにおいて使用される全ての物質、例えばカーボンブラック、珪酸、珪酸塩、炭酸カルシウム、酸化亜鉛および滑石が適当である。高活性充填剤を使用する場合、複合体の付着を達成するため、多量の二官能性マレインイミドまたは多官能性マレインイミドが必要とされる。

【0033】適当な可塑剤は、殊にナフテン油および/または脂肪族油またはゴム工業技術において常用の特殊な可塑剤、例えば有利にゴム100質量部に対して50質量部までの量であるポリアルコール脂肪酸エステルまたはチオエーテルである。

【0034】加硫剤としては、過酸化化合物の使用範囲が極めて大きいので、好ましくは過酸化化合物を使用する。しかし、硫黄または硫黄供与試薬を基礎とする加硫剤も、同様に適当である。

【0035】適当な過酸化物加硫剤は、ゴムの架橋のための当業者に公知の過酸化物、例えば2,5-ジメチル-2,5-ビス(1-ブチルペルオキシ)ヘキサン、ジクミルペルオキシド、4,4-ジ-1-ブチルペルオキシ-2-ブチルバレート、1,1-ジ-1-ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンおよびビス(1-ブチルペルオキシソプロピル)ベンゾールである。過酸化物加硫剤を使用するための詳細は、企業用小冊子「Akzo-Chemie」(Akzo-Chemie)の“Rubbery Chemical-Crosslinking-Peroxides”(発行

日: 1985年5月)から明かである。

【0036】加硫活性剤としては、例えばトリアリルシアヌレート(TAC)およびアクリレート、例えばエチレングリコールジメタクリレート(EDMA)、ブタンジオールジメタクリレート(BDMA)およびトリメチロールプロパントリメタクリレート(TRIM)が適当である。

【0037】その上、ゴム組成物は、その他の添加剤、例えば加硫抑制剤、老化防止剤、加工助剤、離型剤およ

び/または滑剤を含有していることもできる。一般に、前記のその他の添加剤は、ゴム100質量部に対して、最大で50質量部になる。このような配合物の製造は、例えばF. W. バロウ(Barrow)により、1988年マルセル・デッカー社(Marcel Dekker Inc.)、ニューヨークおよびバーゼルで発行された、“Rubber Compounding”中、またはクレーマン(Kleemann)により、1982年(VEBドイツ社(Deutscher Verlag) für Grundstoffindustrie)発行の“Mischungen für die Elastverarbeitung”中に記載されている。

【0038】二重結合のところで置換されていないマレインイミド(化合物型A)は、例えば1,3-フェニレン-ビスマレインイミド、1,4-フェニレン-ビスマレインイミド、3-メチル-1,4-フェニレン-ビスマレインイミド、5-メチル-1,3-フェニレン-ビスマレインイミド、4,4'--(N,N'-ビスマレインイミド)-ジフェニルメタン、2,4-ビスマレインイミドトルオール、3,3'-(N,N'-ビスマレインイミド)-ジフェニルメタン、3,3'-(N,N'-ビスマレインイミド)-ジフェニルスルфон、4,

30 4'--(N,N'-ビスマレインイミド)-ジフェニルスルfon、1,2-エチレン-ビスマレインイミド、1,3-プロピレン-ビスマレインイミド、1,4-ブチレン-ビスマレインイミド、1,10-デセン-ビスマレインイミド、1,12-ドデセン-ビスマレインイミド等であってよい。

【0039】好ましくは、芳香族基R¹を有するビスマレインイミドであり、特に好ましくは、1,3-フェニレン-ビスマレインイミド、2,4-ビスマレインイミドトルオールもしくは4,4'-(N,N'-ビスマレインイミド)-ジフェニルメタンである。

【0040】二重結合のところで置換されているマレインイミド(化合物型B)としては、例えば1,3-ビス(シラコンイミドメチル)ベンゾールまたはR²および/またはR²がメチルまたはエチルを表わすその他の化合物が該当する。

【0041】マレインイミド混合物は、それぞれゴムまたはポリエステル100質量部に対して、好ましくは1~8質量部および特に好ましくは1,25~6質量部が使用される。

【0042】マレインイミド混合物は、例えば二軸混練

機またはバスーコー混練機（Buss-Co-Kneter）を用いた常用の溶融物混合によって、熱可塑性成分中へ混入することができる。あるいはまた、公知の方法でゴム組成物中へ混和することもできる。もう1つの可能な実施態様の場合、熱可塑性成分ならびにゴム組成物中へ混入することもできる。

【0043】ポリエステルを基礎とする硬質成分とエラストマー成分とからなる複合体は、硬質成分との接触し、ゴム配合物を加硫することによって製造される。

【0044】この場合、1つにはポリエステル、ポリエスチル成形材料またはポリエステル配合物と、もう1つにはゴム配合物とからなる物体は、1段階または2段階で製造できる。繊維複合材料とゴム配合物とからなる物体は、2段階で製造される。

【0045】2段階の工程の場合、まず固い成形部材が、例えば射出成形、押出しまだプレプレグの固化によって製造され、第2工程では場合によっては予備形成されたゴム配合物と一緒に衝撃成形され、かつゴムの加硫条件に暴露する。固い成形部材をゴムと一緒に衝撃成形するのは、プレス、射出成形または押出しによって行うことができる。

【0046】2段階の射出成形法の場合には、2色噴霧部材の2段階製造の場合と同様に行われる。はめ込み部材としては、前記の硬質材料の成形部材が使用される。射出成形機のシリンダーおよびスクリューは、ゴム加工処理のための公知の方法で設計されており、かつ金型は加硫温度に加熱可能である。外部の離型助剤が使用される場合には、離型助剤は複合体の付着に影響をもたらすことがあるので、離型助剤が材料の光沢層中に達しないように配慮せねばならない。

【0047】2段階の押出し処理による衝撃成形および加硫の場合、例えば第1工程で製造された熱可塑性物質からなるプロフィル、例えば導管は、ゴム材料で被覆され、かつ場合によっては加圧下に加硫される。相応して、プレート、フリース、織物およびロープを用いて処理される。

【0048】1段階の押出法の場合、複合体は熱可塑性物質およびゴム材料の同時押出しによって製造され、引き続き加硫される。このようにして製造された複合体プロフィルは、例えばパッキングの目的に使用できる。

【0049】1段階の射出成形法の場合、1段階の2色射出成形法と同様に作業される。この場合、1つの射出成形機は熱可塑性物質加工のために装備され、もう1つはゴム加工のために装備されている。金型は所定の加硫温度にまで加熱されるが、この加熱温度はポリエスチル、ポリエスチル成形材料もしくはポリエスチル配合物の凝固点を下回ってはいけなければならない。

【0050】最適な加硫条件は、選択されたゴム混合物、特にゴム混合物の加硫系、および成形部材構成物に依存する。この場合、添加されるマレインイミド混合物

が、反応条件に本質的には影響を及ぼさないので、公知の経験値に基づくものであってもよい。

【0051】シリンダー中のゴム混合物の適当な材料温度は、一般に40～80°C、有利に60～70°Cの範囲内である。

【0052】適当な加硫温度は、はめ込み部材の軟化点に依存する。加硫温度は一般に、140～200°Cの範囲内である。はめ込み部材の軟化点範囲が許容する場合には、高温の範囲、例えば170～190°Cの温度が選択される。加硫時間は、ゴム混合物以外に、加硫温度および部材の形状寸法に依存する。加硫時間は、一般に30秒～30分であり；より低い温度およびより厚いゴム部材には、長い時間を要する。

【0053】本発明による方法ならびに本発明による方法を用いて製造された複合体は、次の利点を示す：

一 複合体は有利に数分で製造される。

【0054】一 複合系中で使用されるポリエスチルは、高い熱時形状安定性、良好な溶剤安定性、著しいすべり摩擦挙動ならびにごくわずかな吸水を有し、かつ外部範囲でも問題なく使用可能である。

【0055】一 複合体はテストケースで一般にゴム中の凝聚破壊はまねくが、層境界面での分離はまねかないほど強力である。

【0056】一 風化は観察されない。

【0057】複合体から、例えば次の物体が製造されることができる：ゴム被覆されたローラー、フランジ、導管つぎ手およびホースつぎ手、パッキングフレーム、衝撃吸収性および輻射線吸収性構成部材、バネ部材、抑動子、補強されたゴムプロフィル、運搬ベルト、駆動ベルト、ビデオテープ装置およびオーディオテープ装置のための加圧ロール、パッキング、特に波型パッキン、ころ、カップリングディスクおよびブレーキディスク、薄膜、パッキンを備えたピストン、補強された折りたたみ蛇腹、ポンプ容器およびポンプ弁、ポリエスチル補強されたゴムホース等。

【0058】次に、本発明を例につき詳説する。

【0059】

【実施例】例

ポリエスチル成形材料の製造のため次の材料を使用した：

VESTODUR 1000：デグッサー・ヒュルス社
(Degussa-Huels AG)、D-45764 マール在のホモポリブチレンテレフタレート

VESTODUR GF 30：カットガラス繊維30%の質量含分を有するガラス繊維補強されたVESTODUR 1000 (デグッサー・ヒュルス社、D-45764 マール在)

HVA 2：デュポン社 (Fa. DuPont)、ウィルミントン、デラウェア、U.S.A. のm-フェニレン-1,4-ビスマレイニミド

11

ベルカリンク (Perkalink) 900 : フレクシス・アディティブ・フェア・ディー・カウチュークインダストリ一社 (Fa. Flexys Additive fuer die Kautschukindustrie GmbH & Co. KG), D-52349デュレンの1.
3-ビス (シトラコンイミドメチル) ベンゾール
B DMA : レーマン&フォス社 (Fa. Lehmann & Voss) のCa-シリケート上75%の、ブタンジオールジメタクリレート

ゴム混合物の製造には次の材料を使用した：

BUNA EP G6170 : 低い不飽和性、ML (1+4) 125°C=59のムーニー粘度を有する統計的なEPDMゴム、バイエル社 (Bayer AG) 、D-51368 レーバーケーゼン在

BUNA EP G5450 : 中程度の不飽和性およびML (1+4) 125°C=46のムーニー粘度を有するランダムEPDMゴム、バイエル社、D-51368 レーバーケーゼン在

EXXELOR VA 1803 : エクソン・ケミカル社 (Fa. Exxon Chemical) 、ケルン在、の無水マレイン酸-(1%) -変性EPMゴム

コラックス (Corax) N 550 : 4.2m²/gのCTAB値を有するデグッサー・ヒュルス社のカーボンブラック

デュレックス (Durex) O : 2.0m²/gのCTAB値を有する、デグッサー・ヒュルス社のカーボンブラックシリチン (Sillitin) Z 86 : 約1.4m²/gの比表面積を有する、ホフマン・ミネラル社 (Fa. Hoffmann Mineral) 、ノイブルク/ドナウ在、の珪酸アルミニウム

サンパー (Sunpar) 150 : サン・オイル社 (Fa. Sun Oil) 、ベルギー在、の芳香化合物14.1%を有するパラフィン油

サンパー (Sunpar) 2280 : サン・オイル社 (Fa. Sun Oil) 、ベルギー在、のパラフィン(73%) -ナフテン(23%) -芳香族(4%) 油

二酸化チタン：バイエル社、D-51368 レーバーケーゼン在、の提供物ZnO : レーマン&フォス社、ハンブルク在、の酸化亜鉛

ZnO, RS : レーマン&フォス社、ハンブルク在、の酸化亜鉛、ロートジゲル (Rotsiegel)

ブルカジット (Vulkazit) DM : バイエル社、D-51368 レーバーケーゼン在、のジベンゾチアジルジスルフィド

ブルカノックス (Vulkanox) HS : ライン・ヘミー社 (Rhein-Chemie) 、ライナウ在、の重合された2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンダイナシラン (Dynasylan) MEMO : デグッサー・ヒュルス社、マール在、のメタクリルオキシプロピルートリメトキシシラン

ベルカドックス (Perkadox) 14/40 : アクゾ・ケ

12

ミカル社、D-52349デュレン、の白亜およびSiO₂上40%のビス-1-ブチルペルオキシーソプロピルベンゾール

ベルカシット (Perkacit) TBzTD : アクゾ・ケミカル社、D-52349デュレン在、のテトラベンジルチウラムジスルフィド

エラストシル (Elastosil) R 701/40 S、エラストシル R 701/80 S、エラストシル R 420/

10 420 S : 高分子ポリジオルガノシロキサンと補強された充填剤との混合物。エラストシルは、ワッカー・ヘミー社 (Fa. Wacker-Chemie GmbH) 、ブルクハウゼン在、のシリコーンゴムの商標名である。

【0060】ポリエステル成形材料の製造

製造を、250°Cで標準スクリュー配置を有するベルナー&ブライデラー (Werner & Pfleiderer) ZSK 30 M9/1-混練機中で行った。

【0061】ゴム混合物の製造

個々のゴム混合物の製造を、バッター実験室-計量混練機 (ハーケ社 (Fa. Haake)) 中で行った。60°Cの凝固温度および64 rpmの回転数で、まずゴム30gに可塑化した。約5分間で残りの成分 (加硫系を除く) を混入し、かつさらに3分間均質化した。この間に、温度は約110°Cに上昇した。前記予備混合物を、引続き少なくとも24時間、室温で貯蔵した。引続き、同一条件 (凝固温度60°C、64 rpm) で、加硫系 (使用される場合には、加硫活性剤B DMAを含む) を、約4分間均質に混入した。

【0062】複合体の製造

30 試験したポリエステル成形材料から、試験体 (100×100×4mm) を、射出成形法で、250°Cのシリンダー温度で製造した。引続き、プレートをV2A-鋼からなる金型 (100×100×8mm) 中に置き、かつ20mm幅のPTFE-フィルムを一方の側に塗覆した。全面に、試験すべきゴム混合物を被覆した。このように調整したプレートを、水圧機 (シュバーベンタン (Schwabenthal) -ポリスタート (Polystat) 200T) 中で、180°Cおよび200バルで20分間圧縮した。

【0063】複合体の付着試験

ポリエステル材料と加硫されたゴムとの複合体の付着試験を、DIN53531により剥離試験を用いて実施した。この場合、加硫の際にテフロン (登録商標) フィルムによってポリエステル材料と分けて保持されたゴム部材を、ゴムひもの剥離試験の場合、熱可塑性物質の平面に対して垂直に引っ張って挟み込んだ。結果を第2表および第4表にまとめ、この場合、判定を次のように行った。

【0064】表中に記載された数値、例えば50は、複雑性の付着分を記載するものである。100は、この場

合完全な凝集性の付着を意味し：すなわち、剥離試験の場合、ゴム中に破壊が生じる（高い分離力）。

【0065】100未満の数値は、凝集破壊のパーセント分を記載するものである。破壊面の残りには、強力な凝集性の付着がある。“a d”は、中程度の分離力を有する、粘着性の付着（層境界面での破壊）を意味する。

“0”は、付着しないことを意味し、すなわち、この場合、粘着性の付着もないので分離力はない。

【0066】全ての試験を第1～4表中にまとめた。

【0067】例1が示すように、EP(D)M基礎のゴム混合物に対して、HVA2 1質量%だけを用いて、わずかな場合にだけ良好な付着が達成されている。例6が、ペルカリンク(Perkalink)900単独では大量であっても、付着を生じさせないことを示すにもかかわらず、付加的にペルカリンク(Perkalink)900 1質量%を添加する場合（例2）には、付着は衝撃的に改善される。この相乗効果は、HVA2がペルカリンク900よりもファクター2～3だけ高いことによって、既にそれだけで重要である。

【0068】本発明によらない例3が示すように、HVA2 2質量%を用いて、成形材料もしくは仕上げ部材からの風化が観察される。この風化は、確かにB DMA 2質量%を同時に添加することによって阻止されるが

*（本発明によらない例4）、しかしこれは多くの場合、複合体の付着を明らかに減少させる。例5によれば、風化はペルカリンク900 2質量%を併用することによっても阻止され、ここで、過酸化物による架橋の場合、付着の水準は十分に維持され、一方、硫黄架橋の場合、付着はこれによって初めて可能になる。

【0069】同様の結果は、HVA2に代わって、他の風化の傾向があるマレインイミド、例えば同様に市場で一般的な4、4'－ジフェニルメタンビスマレインイミドが使用される場合にも得られる。ペルカリンク900が、構造的に類似した、二重結合で置換されたマレインイミドで代替される場合にも、全く同様の結果が得られる。

【0070】シリコーンゴム混合物を用いた試験の場合（例7～14）では、良好な付着を達成するために、EP(D)Mゴムにとって必要とされるよりも、一般的に明らかに少ない添加剤が必要とされることが注目される。しかし添加剤なしでは、この場合も凝集性の付着または粘着性の付着は達成されない。

20 【0071】第1表：EPDM混合物もしくはEPM混合物の組成（質量部）

【0072】

【表1】

*

	A	B	C	D	E	F	G
BUNA EP G 6170	100,00						
BUNA EP G 5450		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	
EXXELOR VA 1803							100,00
VESTENAMER 6012		10,00	27,50				
コラックス(Corax) N 550			80,00	100,00			
デュレックス(Durex)O	100,00	80,00					
シリチン(Sillitin)Z 86					100,00	100,00	100,00
サンパー(Sunpar)150	30,00	20,00					
サンパー(Sunpar)2280			80,00	70,00	25,00	25,00	25,00
ジェチレングリコール							2,00
二酸化チタン							5,00
ZnO				5,00	5,00	3,00	5,00
ZnO, RS	5,00	5,00	5,00				
ステアリン酸							1,50
ブルカシット(Vulkacit)DM							1,00
ブルカノックス(Vulkanox)HS	2,00	2,00	2,00		1,00		2,00
ダイナシラン(Dynasylan)MEMO	2,00						
硫黄							1,50
B DMA		1,50	1,50	1,00	1,50		1,50
ペルカドックス(Perkadox)14/40	7,50	8,00	6,00	6,00	6,00		6,00
ペルカシット(Perkacit)TBzTD							1,00

【0073】第2表：ポリエステル成形材料と、異なるEP(D)Mゴムの混合物との付着結果（%記載はポリ

エステルに対する質量%である）

【表2】

例	ポリエステル	ポリエステル成形材料		風化	ゴム混合物						
		HVA 2 (%)	2. 添加剤 (%)		A EPDM カーボン ブラック ラジカル性	B EPDM カーボン ブラック ラジカル性	C EPDM カーボン ブラック ラジカル性	D EPDM カーボン ブラック ラジカル性	E EPDM 珪酸塩 ラジカル性	F EPDM 珪酸塩 ラジカル性	G X-EPM 珪酸塩 ラジカル性
1 ^{a)}	VESTODUR 1000	1	-	無	b)	0	0	70	b)	b)	0
2	VESTODUR 1000	1	ペルカリック(Perkalink) 800 ₁	無	b)	80	95	90	b)	ad	95
3 ^{a)}	VESTODUR 1000	2	-	有	85	100	100	100	0	0	95
4 ^{a)}	VESTODUR 1000	2	BDMA ₂	無	0	10	95	100	85	40	90
5	VESTODUR 1000	2	ペルカリック(Perkalink) 900 ₂	無	50	90	100	100	100	75	85
6 ^{b)}	VESTODUR 1000	-	ペルカリック(Perkalink) 900 ₆	無	b)	b)	0	b)	b)	0	b)

^{a)} 本発明によらない^{b)} 不定

【0075】第3表：シリコーンゴム混合物の組成（質量部で）

* 【0076】

* 【表3】

	H	I	J	K
エラストシル (Elastosil) R 701/40 S	97.00	43.00		
エラストシル (Elastosil) R 701/80 S		54.00		97.00
エラストシル (Elastosil) R 420/70 S			58.00	
エラストシル (Elastosil) R 420/40 S			39.00	
カーボンブラック (Ruß)	1.00	1.00	1.00	1.00
過酸化ジクミル	2.00	2.00	2.00	2.00

【0077】第4表：ポリエステル成形材料と、異なるシリコーンゴムの混合物との付着結果（%記載はポリエステルに対する質量%である）

※ 【0078】

30 【表4】

※

例	ポリエステル成形材料			風化	ゴム混合物			
	ポリエステル	HVA 2 (%)	2. 添加剤 (%)		H	I	J	K
7 ^{a)}	VESTODUR 1000	0.5	-	無	90	0	0	0
8	VESTODUR 1000	0.5	ペルカリック(Perkalink) 900 ₁	無	b)	95	85	95
9	VESTODUR 1000	0.5	ペルカリック(Perkalink) 900 ₂	無	b)	100	100	100
10 ^{a)}	VESTODUR 1000	2.0	-	有	100	100	100	100
11	VESTODUR 1000	2.0	ペルカリック(Perkalink) 900 ₂	無	100	100	100	100
12	VESTODUR GF 30	0.75	ペルカリック(Perkalink) 900 ₁	無	100	100	40	100
13	VESTODUR GF 30	1.0	ペルカリック(Perkalink) 900 ₁	無	100	100	65	100
14	VESTODUR GF 30	2.0	ペルカリック(Perkalink) 900 ₂	無	100	100	100	100

a) 本発明によらない

b) 不定

フロントページの続き

(51) Int.Cl.*	識別記号	F I	テ-レコ-ト*(参考)
C 0 8 K	5/3415	C 0 8 K	5/3415
C 0 8 L	7/00	C 0 8 L	7/00
	9/00		9/00
	9/06		9/06
	11/00		11/00
	23/16		23/16
	23/22		23/22
	25/10		25/10
	53/02		53/02
	83/04		83/04